



PATENT APPLICATION

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

#4

In re application of:

Shuji HITOMI

Appln. No.: 09/497,515

Group Art Unit: Not yet assigned

Filed: February 4, 2000

Examiner: Not yet assigned

For: ELECTRODE FOR FUEL CELL AND MANUFACTURING METHOD THEREFOR

SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENTS

Assistant Commissioner for Patents
Washington, D.C. 20231

Sir:

Submitted herewith are certified copies of the priority documents on which claims to priority were made under 35 U.S.C. § 119. The Examiner is respectfully requested to acknowledge receipt of said priority documents.

Respectfully submitted,

Darryl Mexic

Darryl Mexic
Registration No. 23,063

SUGHRUE, MION, ZINN,
MACPEAK & SEAS, PLLC
2100 Pennsylvania Avenue, N.W.
Washington, D.C. 20037-3213
Telephone: (202) 293-7060
Facsimile: (202) 293-7860

Enclosures: Japanese 11-29045
Japanese 11-78885
Japanese 11-78889

Date: April 11, 2000

BEST AVAILABLE COPY

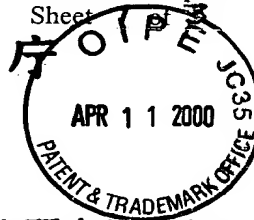
TC 1700 MAIL ROOM

APR 14 2000

RECEIVED

Inventor: Shuji HITOMI
Application No.: 09/497,515
Filed: 02/04/00
SMZMS Ref: Q57834
SMZMS Telephone No. (202)293-7060
Sheet

日 本 国 特 許
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT



別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1 9 9 9 年 2 月 5 日

出 願 番 号

Application Number:

平成 1 1 年 特 許 願 第 0 2 9 0 4 5 号

出 願 人

Applicant (s):

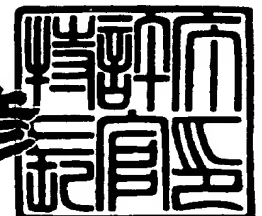
日本電池株式会社

RECEIVED
APR 14 2000
TC 1700 MAIL ROOM

2 0 0 0 年 3 月 1 0 日

特 許 庁 長 官
Commissioner,
Patent Office

近 藤 隆 彦



出 証 番 号 出 証 特 2 0 0 0 - 3 0 1 4 5 8 4

【書類名】 特許願

【整理番号】 10711

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 H01M 4/86

【発明者】

 【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地 日本
 電池株式会社内

 【氏名】 人見 周二

【特許出願人】

 【識別番号】 000004282

 【住所又は居所】 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地

 【氏名又は名称】 日本電池株式会社

 【代表者】 田中 千秋

【手数料の表示】

 【予納台帳番号】 046798

 【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

 【物件名】 明細書 1

 【物件名】 図面 1

 【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 燃料電池用電極およびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層と導電性多孔質体を含むガス拡散層とを備える燃料電池用電極において、前記導電性多孔質体が有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性樹脂を含むことを特徴とする燃料電池用電極。

【請求項 2】 有孔性フッ素樹脂がポリビニリデンフルオライド（PVdF）系樹脂であることを特徴とする請求項 1 記載の燃料電池用電極。

【請求項 3】 導電性多孔質体が炭素材料を含むことを特徴とする請求項 1 および 2 載の燃料電池用電極。

【請求項 4】 溶媒 a にフッ素樹脂を溶解した溶液の溶媒 a を、前記フッ素樹脂が不溶でかつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経ることを特徴とする請求項 1、2 および 3 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【請求項 5】 溶媒 a にフッ素樹脂を溶解した溶液を導電性多孔質体に含ませた後、前記フッ素樹脂が不溶でかつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b に浸漬し、導電性多孔質体に有孔性フッ素樹脂を配し、さらにその有孔性フッ素樹脂をフッ素化する工程を経ることを特徴とする請求項 1、2 および 3 記載の燃料電池用電極の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【産業上の利用分野】

【0001】

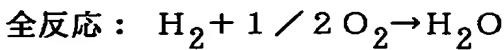
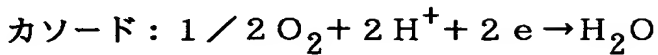
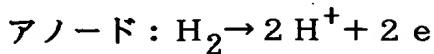
本発明は燃料電池用電極およびその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来技術】

固体高分子電解質型燃料電池はイオン交換膜を電解質とし、このイオン交換膜の両面に触媒層とカーボン繊維の焼結体などの多孔質体のカーボン電極基材よりなるアノードとカソードの各電極を接合して構成され、アノードに水素、カソードに酸素を供給して電気化学反応により発電する装置である。各電極で生じる電

気化学反応を下記に示す。



【0003】

この反応式から明らかなように、各電極の反応は、活物質であるガス（水素または酸素）、プロトン（ H^+ ）および電子（ e ）の授受が同時におこなうことができる三相界面でのみ進行する。

【0004】

従来の燃料電池用電極は、図2に示されるように、触媒粒子21と固体高分子電解質22とが混ざり合ってこれらが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔24が形成された多孔性の触媒層26と導電性多孔質体よりなる電極基材27を含むガス拡散層28とにより構成される。

【0005】

ここで、ガス拡散層28は触媒層26の表層に一定の空間を設けて、電池外部から加湿されて供給される活物質である酸素、水素を触媒層の表層まで運ぶ流路の確保および、カソードの触媒層で生成された水を触媒層の表層から電池の系外に排出する流路を確保する役目を担っている。

【0006】

一方、触媒層26は、触媒粒子21が電子伝導チャンネルを形成し、固体電解質22がプロトン伝導チャンネルを形成し、細孔24が、触媒層の表層まで運ばれた酸素または水素を電極の深部にまで供給し、電極（カソード）の深部で生成された水を電極の表層に配されたガス拡散層まで排出する供給排出チャンネルを形成している。そして触媒層内にこれら3つのチャンネルが三次元的に広がり、ガス、プロトン（ H^+ ）および電子（ e^- ）の授受を同時におこなうことのできる三相界面が無数に形成されて、電極反応の場を提供している。

【0007】

なお、図2において、23はPTFE（ポリテトラフルオロエチレン）粒子を示し、触媒電極層の細孔内および表層に撥水性を付与する役目を担う。さらに、

25は燃料電池の電解質膜としてのイオン交換膜を示す。

【0008】

【発明が解決しようとする課題】

先に述べたように、ガス拡散層は、触媒層の表層に一定の空間を設けて、電池外部から加湿されて供給される活物質である酸素、水素を触媒層の表層まで運ぶ流路の確保および、カソードの触媒層で生成された水を触媒層の表層から電池の系外に排出する流路を確保する役目を担っている。そのため、導電性多孔質体に水が滞留してガスの拡散性が損なわれることがないように、その導電性多孔質体にPTFE微粒子分散溶液を塗布後、窒素雰囲気中で約300℃の加熱乾燥をおこない撥水性を付与して用いる。

【0009】

しかし、PTFEは高い撥水性を有するが、それ自体はほとんどガスを透過しないために、導電性多孔質体へのPTFEの塗布量を増やすと、高い撥水性は得られるものの、導電性多孔質体の細孔がPTFE微粒子により閉塞してガスの拡散性が低下する。また、逆にPTFEの塗布量が少ないと高い撥水性が得られず、導電性多孔質体内に加湿されたガスの水が滞留し、やはりガスの拡散性が低下する。

【0010】

【問題を解決するための手段】

以上に鑑み、本発明は、導電性多孔質体が有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを含むことで、高い撥水性と同時に高いガス拡散性を有するガス拡散層を提供し、燃料電池電極の高性能化をはかるものである。

【0011】

一般に、「フッ素樹脂」とは、分子中にフッ素原子を含有する合成高分子の樹脂類をさす。これらのフッ素樹脂は、1) 四フッ化エチレン・ホモポリマー、2) 含フッ素ホモポリマー、3) 含フッ素コポリマー、の3種類のグループに区別される(田中年男 工業材料 36, 101 (1988))。

【0012】

また、ここで「フッ素樹脂のフッ素化」とは、フッ素樹脂に含まれる炭素原子

に結合しているフッ素原子以外の原子（例えば、水素原子や塩素原子など）をフッ素原子で置換することをさす。ただし、フッ素樹脂の中には、モノマー分子中のフッ素原子以外の原子がすべてフッ素原子に置換された、ポリ四フッ化エチレンや四フッ化エチレン・六フッ化プロピレンコポリマー等があるが、これらはそれ以上フッ素化できないので、本発明の対象からは除かれる。

【0013】

本発明の燃料電池用電極は、固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層と、導電性多孔質体を含むガス拡散層とを備える燃料電池用電極において、その導電性多孔質体が、有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性樹脂を含むことを特徴とする。

【0014】

また、本発明の有孔性フッ素樹脂は、フッ素樹脂を溶解した溶液の溶媒 a を、フッ素樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経て作製されることを特徴とする。

【0015】

【発明の実施の形態】

本発明の燃料電池用電極の構造について、図を参照しながら以下に説明する。図1は本発明になる燃料電池用電極の概念図である。図1において、31は触媒粒子、32は固体高分子電解質、34は細孔、36は多孔性の触媒層である。多孔性の触媒層36は、触媒粒子31と固体高分子電解質32とが混ざり合っこれが三次元に分布するとともに、内部に複数の細孔34が形成されたものである。そして、ガス拡散層38は、有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマー39と導電性多孔質体37より構成される。また、33はPTFE粒子を示し、35はイオン交換膜を示す。

【0016】

ここで、有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーは、図1のように導電性多孔質体の全面すべてに配してもよいが、その表層のみに、または、片面のみになど一部に配してもよい。

【0017】

このように本発明による燃料電池用電極は、ガス拡散層が高い撥水性と同時に、高いガス拡散性を有する有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを含む導電性多孔質体を備えている。そのため、高い撥水性と同時に高いガス拡散性を兼ね備えた高性能な燃料電池用電極となる。

【0018】

本発明の電極において用いられる触媒粒子としては、白金、ロジウム、ルテニウム、イリジウム、パラジウム、オスニウムなどの白金族金属およびその合金粒子、またはこれらの触媒を担持した触媒担持カーボンが適しており、固体高分子電解質としては、イオン交換樹脂からなるものが好ましく、パーフルオロスルホン酸またはスチレンージビニルベンゼン系のスルホン酸型固体高分子電解質が好ましい。

【0019】

また、本発明に用いられる導電性多孔質体は、発泡ニッケル、チタン繊維焼結体でもよいが、電子導伝性、および耐酸性などの面で炭素繊維などの焼結体である炭素材料からなるもの、例えばカーボンペーパーが好ましい。

【0020】

ここで、活物質の供給、排出がスムーズに行われるように有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーの細孔は連続気泡であることが望ましい。また、孔径としては、平均孔径 $1\ \mu\text{m}$ 以下、さらに好ましくは $0.2\ \mu\text{m}$ 以下であり、多孔度は 45% 以上であることが、高い撥水性とガス拡散性を兼ね備える上で好ましい。

【0021】

緻密な連続気泡が得られる有孔性フッ素樹脂の製法としては溶媒抽出法を用いることが好ましい。すなわち、溶媒 a にフッ素樹脂を溶解した溶液の溶媒 a を、フッ素樹脂が不溶でかつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で置換する工程を経ることにより、フッ素樹脂を溶解した溶液中の溶媒 a を抽出して、溶媒 a が除去された部分が孔となって有孔性フッ素樹脂を得るものである。

【0022】

ここで、本発明に用いるフッ素樹脂は、フッ素樹脂の中に水素や塩素などのフ

ッ素以外の原子含み、何らかの方法によりフッ素化が可能であるフッ素樹脂であり、三フッ化塩化エチレン共重合体（PCTFE）、フッ化ビニリデン共重合体（PVdF）、フッ化ビニル重合体（PVF）などの含フッ素ホモポリマーまたは、エチレン・四フッ化エチレン共重合体（ETFE）、エチレン・三フッ化塩化エチレン共重合体（ECTFE）などの含フッ素コポリマーが好ましいし、これらの混合物でもよい。

【0023】

そして、先の溶媒抽出法による有効フッ素樹脂作製の際に、微細で均一な孔が得られることより、PVdFホモポリマー、フッ化ビニリデン・六フッ化プロピレン共重合体（P（VdF-HFP））または、フッ化ビニリデン・四フッ化エチレン共重合体（P（VdF-TFP））などのポリビニリデンフルオライド（PVdF）系樹脂が好ましい。中でも、PVdFホモポリマーまたは、P（VdF-HFP）が好ましい。

【0024】

フッ素樹脂を溶解する溶媒 a としては、フッ素樹脂を溶解するものであればよく、ジメチルホルムアミド、プロピレンカーボネート、エチレンカーボネート、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、エチルメチルカーボネート等の炭酸エステル、ジメチルエーテル、ジエチルエーテル、エチルメチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル、ジメチルアセトアミド、1-メチル-ピロリジノン、n-メチル-ピロリドン（NMP）等が挙げられる。そして、特にPVdFホモポリマーまたは、P（VdF-HFP）をフッ素樹脂として用いるときは、NMPを溶剤として用いると、微細で均一な孔が得られることより好ましい。

【0025】

また、抽出用溶媒 b としては水または水とアルコールの混合溶液が安価で好ましい。とくに、有孔性フッ素樹脂の多孔度または、孔径を小さくしたい場合には水とアルコールの混合溶液が好ましい。

【0026】

これらの組み合わせにおいて、PVdFホモポリマーまたは、P（VdF-H

F P) を n -メチルピロリドン (NMP) に溶解させたものを水または水とアルコールの混合溶液で抽出したものが、孔径の均一性、後のフッ素化で得られる撥水性などの面でもっとも好ましい。

【 0 0 2 7 】

本発明の有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを配する導電性多孔質体は、フッ素樹脂を溶媒 a により溶解した溶液を、塗布または浸漬などにより導電性多孔質体に含ませた後に、前記フッ素樹脂に対して不溶性で、かつ溶媒 a と相溶性のある溶媒 b で溶液 a を置換して、有孔性フッ素樹脂を有する導電性多孔質体を作製した後、その有孔性フッ素樹脂をフッ素化することにより得られる。

【 0 0 2 8 】

有孔性フッ素樹脂のフッ素化は、フッ素樹脂の炭素骨格に結合した水素 (H) や塩素 (Cl) をフッ素 (F) と置換反応させることによりなされ、例えば、有孔性フッ素樹脂をフッ素ガスと接触させることでおこなうことができ、その有孔性も維持される。そして、フッ素樹脂の水素 (H) や塩素 (Cl) とフッ素 (F) との置換率により、撥水性を制御することができる。フッ素樹脂もある程度の撥水性を有するが、このようにフッ素樹脂をさらにフッ素化することにより、より高い撥水性が得られる。

【 0 0 2 9 】

また、本発明の燃料電池用電極は、導電性多孔質体に有孔性フッ素樹脂を配したのち、触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液および必要に応じては PTFE 粒子分散溶液を加えた触媒層のペーストを、はけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などによりこの導電性多孔質基体上に直接製膜することにより、また、高分子フィルム上に上記の方法などにより製膜された触媒層をホットプレス法などを用いてこの導電性多孔質基体に転写することにより、有孔性フッ素樹脂を配した導電性多孔質体と触媒層とを接合した後、導電性多孔質体に配された有孔性フッ素樹脂をフッ素化して作製される。

【 0 0 3 0 】

または、導電性多孔質体に有孔性フッ素樹脂を配したのち、このフッ素樹脂を

あらかじめフッ素化して、有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られたポリマーを配する導電性多孔質体を作製した後、触媒担持カーボン粒子と固体高分子電解質溶液および必要に応じては P T F E 粒子分散溶液を加えた触媒層のペーストを、はけやスプレーを用いて、またはスクリーン印刷法、ドクターブレード法などによりこの導電性多孔質体に直接製膜することにより、また、高分子フィルム上に上記の方法などにより製膜された触媒層をホットプレス法などを用いてこの基材上に転写し、有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを含む導電性多孔質体と触媒層とを接合する方法がある。

【0031】

または、イオン交換膜上に上記の方法などを用いて触媒層を接合した後、さらにその外側にあらかじめ有孔性樹脂を配した導電性多孔質体をホットプレスまたは圧接する方法などがある。

【0032】

【実施例】

以下、本発明を好適な実施例を用いて説明する。

【0033】

【実施例1】

導電性多孔質体のカーボン電極基材（0.5mm厚、平均繊維系 $10\mu\text{m}$ 、平均細孔径 $10\mu\text{m}$ 、多孔度75%）に P（V d F-H F P）（H F P 6 w t %）の濃度が20wt%となるように N M P に溶解させた溶液を真空含浸させた後、水の中に10分間浸漬して、有孔性の P（V d F-H F P）樹脂を配する導電性多孔質体のカーボン電極基材を得た。それを、フッ素ガスが10%で、窒素ガスが90%の混合ガス雰囲気中に20分間放置し、P（V d F-H F P）の有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを配する多孔質体のカーボン電極基材を作製した

【0034】

さらに、白金担持カーボン（田中貴金属製、10V30E：V a l c a n X C-72に白金を30wt%担持）と固体高分子電解質溶液（アルドリッチ社製、ナフィオン5wt%溶液）および P T F E 粒子分散溶液（三井デュボンフロロ

ケミカル社製、テフロン 30 J) よりなる触媒層のペーストを、スプレーにより先の多孔質体のカーボン電極基材上に塗布し、燃料電池用電極 A を得た。電極 A の白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量および塗布量を調整した。

【0035】

さらに、電極 A をホットプレス (140°C) にてイオン交換膜 (デュポン社製、ナフィオン、膜厚約 $50 \mu\text{m}$) の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセル A を得た。

【0036】

〔比較例 1〕

PTFE 分散溶液 (三井デュポンフロロケミカル製、テフロン 30 J) 原液を塗布することで撥水性を施した導伝性多孔質体のカーボン電極基材 (0.5 mm) 厚、平均繊維系 $10 \mu\text{m}$ 、平均細孔径 $10 \mu\text{m}$ 、多孔度 75%) に、白金担持カーボン (田中貴金属製、10V30E: Valcan XC-72 に白金を 30 wt% 担持) と固体高分子電解質溶液 (アルドリッチ社製、ナフィオン 5 wt% 溶液) および PTFE 粒子分散溶液 (三井デュポンフロロケミカル社製、テフロン 30 J) よりなる触媒層のペーストを、スプレーにより塗布し、燃料電池用電極 B を得た。電極 B の白金量は、約 1.0 mg/cm^2 となるように、ペースト作製時の白金担持カーボンの量を調整した。

【0037】

さらに、電極 B をホットプレス (140°C) にてイオン交換膜 (デュポン社製、ナフィオン、膜厚約 $50 \mu\text{m}$) の両面に接合し、燃料電池の単セルに組んでセル B を得た。

【0038】

これらのセルの供給ガスに酸素、水素を用いた際の電流-電圧特性を図 3 に示す。運転条件は、供給ガス圧は 2 気圧で、それぞれ 80°C の密閉水槽中でバブリングすることで加湿した。そして、セルの運転温度は 75°C とし、各電流値での測定時の保持時間は 10 分とした。

【0039】

図 3 より、本発明によるセル (A) は、従来のもの (B) に比べて、高電流密度領域において出力電圧が高いことがわかる。これは本発明による電極は、多孔質体のカーボン電極基材が P (V d F - H F P) をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを含んでいるために、高い撥水性とガス拡散性を同時に合わせ持っているが、従来の電極は、導電性多孔質体のカーボン電極基材に P T F E 微粒子を塗布したため、高い撥水性を有するものの、電子導電性基材の細孔が P T F E 微粒子により閉塞してガスの拡散性が低いためである。

【 0 0 4 0 】

【発明の効果】

固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層と、導電性多孔質体を含むガス拡散層とを備える燃料電池用電極において、本発明になる、導電性多孔質体が有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを含むことを特徴とする燃料電池用電極を用いれば、高い撥水性と同時に、高いガス拡散性を合わせ持つガス拡散層を有する電極となり、高電流密度領域においても高い出力を得ることができる高性能な燃料電池の製造が可能となる。

【 0 0 4 1 】

【図面の簡単な説明】

【図 1】 本発明になる燃料電池用電極の概念図。

【図 2】 従来の燃料電池用電極の概念図。

【図 3】 本発明になる燃料電池用電極と、比較例の燃料電池用電極を使用した燃料電池の電流－電圧特性を示す図。

【符号の説明】

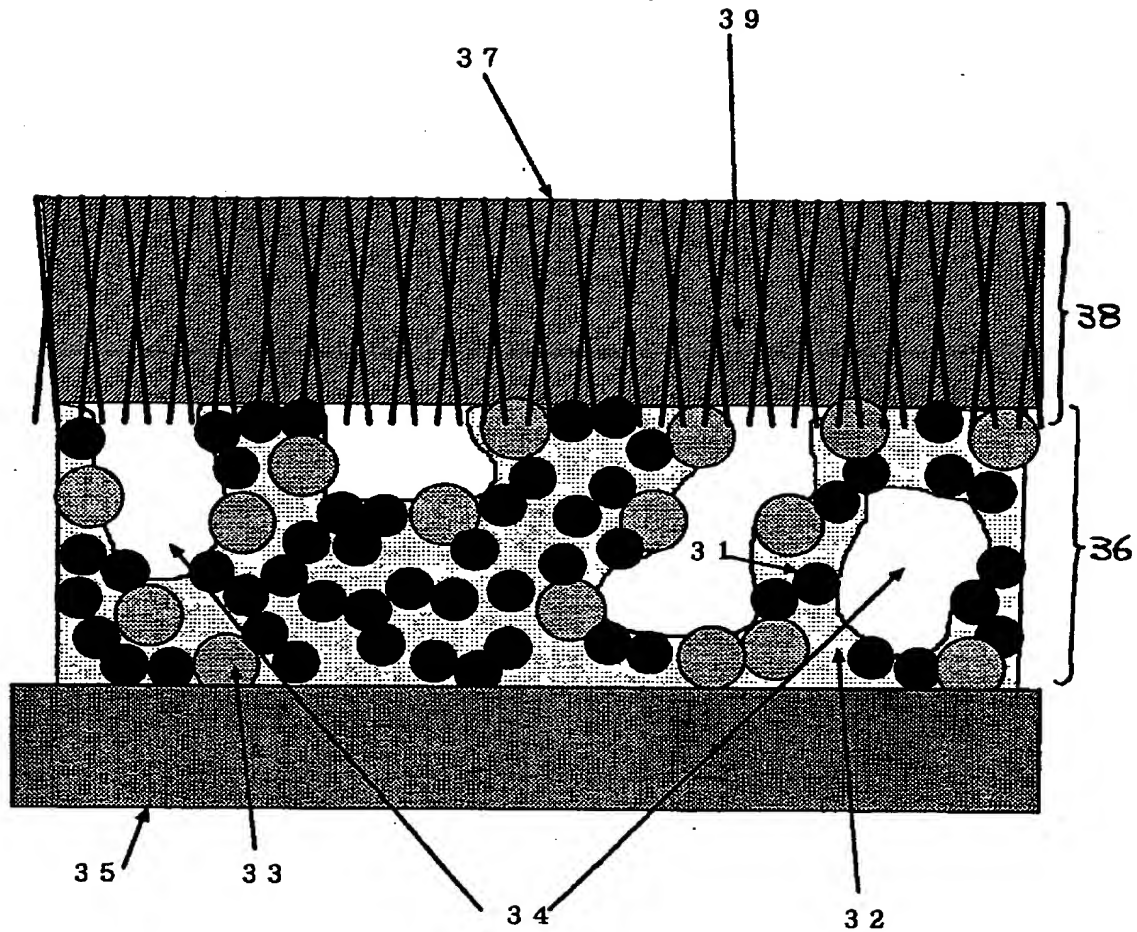
- 3 1 触媒粒子
- 3 2 固体高分子電解質
- 3 3 P T F E 粒子
- 3 4 細孔
- 3 5 イオン交換膜
- 3 6 多孔性触媒層
- 3 7 導電性多孔質体

3 8 ガス拡散層

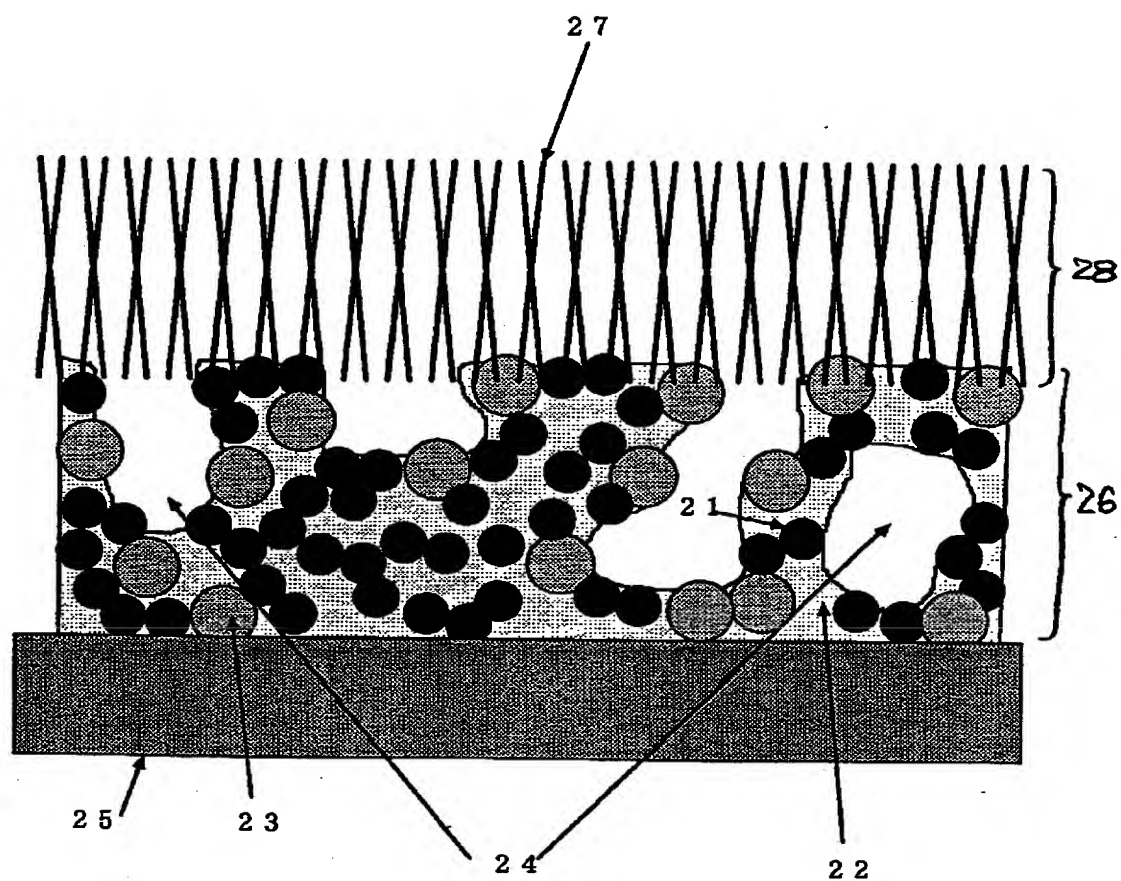
3 9 有孔性ポリマー

【書類名】 図面

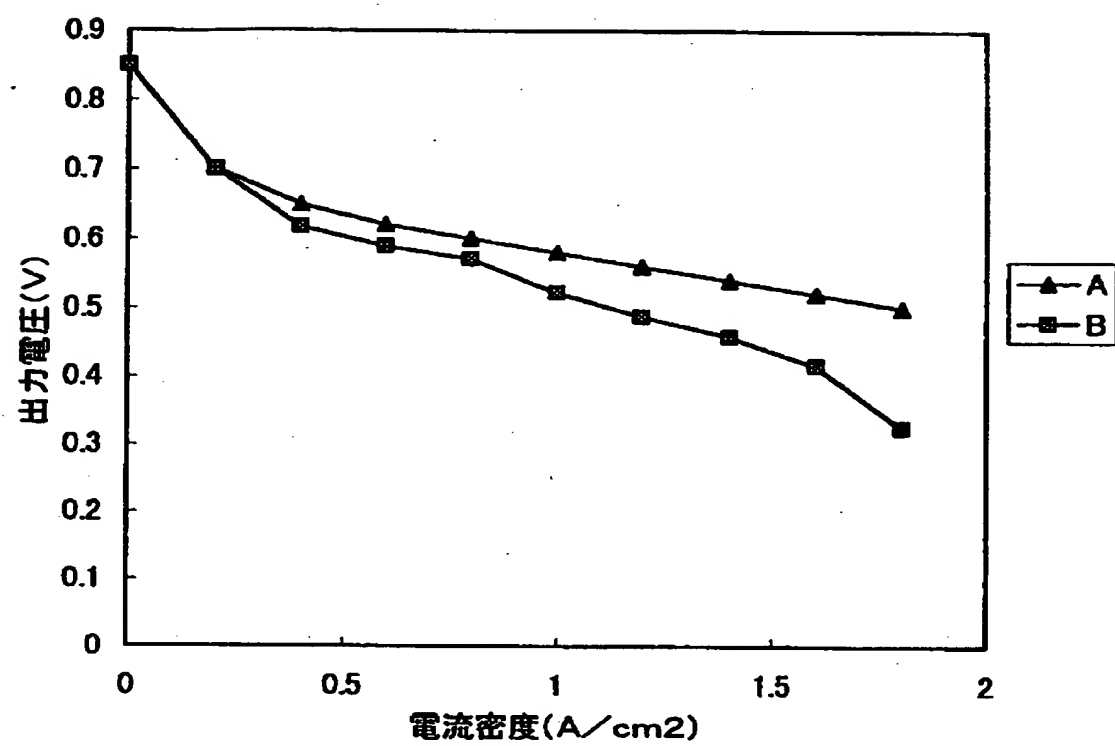
【図 1】



【図 2】



【図 3】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 燃料電池のガス拡散層の導電性多孔質体には P T F E が使用されている。 P T F E は高い撥水性を有するがそれ自体はほとんどガスを透過しないために、塗布量を増やすと高い撥水性は得られるものの導電性多孔質体の細孔が P T F E 微粒子により閉塞してガスの拡散性が低下すし、また、塗布量が少ないと高い撥水性が得られず、導電性多孔質体内に加湿されたガスの水が滞留し、やはりガスの拡散性が低下する。

【解決手段】 固体高分子電解質と触媒粒子とを含む触媒層と、導電性多孔質体を含むガス拡散層とを備える燃料電池用電極において、その導電性多孔質体が、有孔性フッ素樹脂をフッ素化して得られた有孔性ポリマーを含む。

【選択図】 図 1

認定・付加情報

特許出願の番号	平成11年 特許願 第029045号
受付番号	59900102210
書類名	特許願
担当官	第五担当上席 0094
作成日	平成11年 2月13日

<認定情報・付加情報>

【提出日】	平成11年 2月 5日
-------	-------------

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 4 2 8 2]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 9 日

[変更理由] 新規登録

住 所 京都府京都市南区吉祥院西ノ庄猪之馬場町 1 番地

氏 名 日本電池株式会社